Paris, 30 Juin 1891

Monsieur le Directeur,

J'ai l'honneur de vous présenter un mémoire pour le Concours du Prix Laroze, ayant pour sujet : Sur quelques réactions des hydrates de carbone.

Recevez, Monsieur le Directeur, les respectueuses salutations de votre élève

G. Bertrand

(dm) 0 0,1 0,2 0,3 0,4 0,5

Prix Laroze 1891 (2)

8

Bertrand

1891

Mémoire présenté par M. Gabriel Bertrand pour le concours du prix Laroze (Année 1891)

Sur quelques réactions des hydrates de carbone.

Quand on chauffe doucement un glucose avec de l'acide chlorhydrique concentré tenant en dissolution une petite quantité de phloroglucine, une ou deux gouttes de solution aqueuse de ce corps pour quelques centimètres cubes d'acide, on voit se développer une coloration jaune, qui passe rapidement au jaune orangé, puis au rouge. Si l'on continue à chauffer, il se forme un précipité de même couleur, et la liqueur se décolore en partie. A froid, mais très lentement, on peut observer les différentes phases de cette réaction.

Plusieurs auteurs ont signalé une réaction analogue pour quelques hydrates de carbone. Nous avons reconnu qu'elle était générale pour tous les sucres réducteurs et les matières susceptibles d'en fournir par hydratation. On observe seulement de légères différences au point de vue de la sensibilité; c'est ainsi que le glucose ordinaire doit être employé

2/

en plus grande quantité que les autres, dont il suffit de traces.

Différents phénols peuvent êtres substitués à la phloroglucine. Avec l'orcine, la réaction devient même plus instructive la coloration variant avec la condensation moléculaire du sucre essayé. Elle est violet-bleu avec l'arabinose et le xylose, qui sont en C^5 (C^{10} en équivalent), et rouge avec ceux en C^6 (C^{12} en éq.), y compris l'isodulcite. Le fucose seul n'a pas été soumis à ces essais.

On remarquera que les mannites ne donnent rien, ni les sucres à chaîne fermée. Au contraire, tous les glucosides, d'une façon générale, donnent la réaction correspondante aux différents glucoses qui peuvent entrer dans leur molécule. C'est ainsi que le sucre de canne, le lactose, l'amidon, l'inuline, le glycogène, l'amygdaline, etc. donnent une coloration rouge; la gomme du pays, le produit de dédoublement de la matière incrustante connue sous le nom de gomme de bois, gomme de paille, donnent une coloration violet-bleu. Avec les gommes arabique et du Sénégal, combinaisons de galactose et d'arabinose, la coloration est intermédiaire, violet-rouge, etc.

Ayant vérifié la généralité de la réaction à l'orcine chlorhydrique, nous avons cherché quel pouvait en être le mécanisme, car nous n'accordons de valeur à une réaction colorée qu'autant que nous en connaissons la cause. Ici, nous l'avons trouvée dans la pro-

-duction d'un furfurol par l'action de l'acide chlorhydrique sur les hydrates de carbone. Avec ceux en C^5, il se fait du furfurol ordinaire

```
CH — CH
‖      ‖
CH     C—COH
  \   /
    O
```

par perte de trois molécules d'eau.

Avec l'isodulcite, qui est un dérivé méthylé d'un glucose en C^5 (inconnu), cette déshydratation donne le méthylfurfurol (1)(4)

```
     CH — CH
     ‖      ‖
CH³—C       C—COH
      \   /
        O
```

Mais, avec les autres glucoses en C^6, le phénomène est plus complexe. Il doit nécessairement y avoir transformation du groupement terminal CH^2OH en méthyle. Nous avons admis qu'elle se faisait conformément à l'équation suivante :

$$CH^2OH + 2HCl = CH^3 + H^2O + 2Cl$$

mais il nous a été impossible d'obtenir de cette façon assez de produit pour vérifier si la réaction supposée était exacte ; la matière se charbonnait avec l'acide concentré ou ne donnait rien s'il était étendu.

Pour tourner la difficulté nous avons chauffé le sucre (c'était du saccharose), avec un mélange de rognures de zinc (une partie) et d'acide sulfurique à 20 % (5 parties), joignant ainsi l'action réductrice de l'hydrogène

naissant à l'action déshydratante de l'acide. On se place dans de bonnes conditions en faisant bouillir le mélange dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant de Schloesing, de manière à provoquer une distillation lente. Le liquide recueilli est soumis à une rectification dans ce même appareil. Les premiers centimètres cubes qui passent exhalent une forte odeur de méthylfurfurol. Ils se composent d'eau chargée de ce produit, dont une grosse goutte, séparée par décantation, a été dissoute dans l'alcool et additionnée d'acide sulfurique, suivant le procédé indiqué par M. Maquenne [1]: le mélange a pris une coloration verte caractéristique. De plus, l'eau surnageant la goutte de méthylfurfurol donnait avec l'ammoniaque un précipité de méthylfurfuramide, liquide d'abord, puis cristallin, ainsi qu'il arrive avec le méthylfurfurol. L'action de l'orcine chlorhydrique que nous décrirons un peu plus loin, confirmait encore ce résultat. (2)

Au contraire, le distillatum obtenu par l'action de l'acide sulfurique seul sur le saccharose, ne donne que les réactions du fur-

---

(1) Comptes-Rendus, tome 109, page 603.

(2) En réalité le traitement par l'acide sulfurique et le zinc donne naissance à d'autres produits. Si l'hydrogénation est insuffisante il se fait en même temps du furfurol ordinaire, et dans la réaction de M. Maquenne, la couleur verte est un peu rabattue. On obtient aussi de l'acétone, et ~~probablement~~ un corps qui doit être du mésityline

-furol ordinaire. En effet l'acide joue ici le rôle d'oxydant : le groupement $CH^2 \cdot OH$ est brûlé, et le résidu en C^5 donne le furfurol.

Avec l'amidon, l'inuline, le lactose, on obtient des résultats analogues.

Dans tous les cas, les rendements sont extrêmement faibles ; avec le glucose, ou le galactose, on n'obtient qu'une eau tenant en dissolution une petite quantité de méthylfurol, dont la présence a été attestée : par l'odeur, l'action de l'ammoniaque (précipité jaune), et la réaction suivante : une trace de méthylfurfurol donne avec la solution chlorhydrique d'orcine légèrement chauffée, une coloration rouge, tandis qu'avec le furfurol elle est violet-bleu. A froid la coloration est jaune dans les deux cas, mais avec le temps elle vire au rouge-orangé ou au violet-bleu, suivant le produit essayé.

La solution chlorhydrique de phloroglucine donne toujours une liqueur rouge.

C'est exactement ce qu'on obtient, dans les mêmes conditions, avec les hydrates de carbones générateurs. On comprend maintenant pourquoi les mannites, pas plus que les sucres de la série aromatique, ne donnent rien avec le réactif que nous avons indiqué ; c'est qu'ils sont incapables d'engendrer une aldéhyde furfurique dans les conditions de l'expérience, étant donnée leur constitution, et que cette aldéhyde est un agent nécessaire de cette réaction colorée.

En dehors de son application à la détermination des hydrates de carbone et de leur

condensation moléculaire, la réaction à l'orcine chlorhydrique peut-être mise à profit dans d'autres circonstances, parmi lesquelles nous citerons la distinction de la dextrine et de la gomme, dans un sirop falsifié, par exemple; la recherche d'une trace d'un glucoside, en toxicologie; la caractérisation des membranes lignifiées dans les recherches microchimiques relatives aux végétaux. En effet, ces membranes prennent, presque instantanément, à froid, une coloration violette très accentuée, ce qui tient à leur constitution chimique: la matière incrustante n'étant autre chose qu'un glucoside complexe, comprenant plusieurs molécules d'un glucose en C^5, le xylose généralement [1]

Si l'on se rappelle le procédé que Wiesner a indiqué pour la recherche des tissus lignifiés on verra son analogie complète avec celui que nous indiquons, ou plus exactement, dont nous donnons une explication, puisque M. Guignard avait observé le fait dans ses recherches sur la localisation des principes actifs chez les Crucifères».

En terminant, nous donnons la liste des corps qui nous ont servi dans ces recherches, corps que nous avons dû préparer nous-même pour la plus grande part:

1° Parmi les glucoses: l'arabinose – le xy-

(1) Recherches inédites, pour la plupart.

-lose, le glucose (procédé Soxhlet), le glucose (de la cellulose), le lévulose, le galactose, le mannose, le sorbose (sorbine)

2° Parmi les saccharoses : le sucre de canne, le lactose, le maltose, le stachyose, le mélézitose, le raffinose.

3° Parmi les autres glucosides : le glycogène, l'inuline, la fécule, la lévuline, les gommes du pays, du Sénégal, arabique, de Bassora, adragante, etc., la gomme de paille, celle du bois, l'amygdaline,

4° Enfin les corps suivants qui n'ont pas donné de coloration : la xylite, la sorbite, l'inosite, la dulcite, la Perséite, la Pinite, la saccharine de M Péligot.

G Bertrand